



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 217 081
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86111154.0

⑮ Int. Cl. 4: **C25D 9/02**, **C25D 1/04**,
C25D 1/18, **C25D 13/08**,
H01B 1/12

⑭ Anmeldetag: 12.08.86

⑯ Priorität: 23.08.85 DE 3530102
13.02.86 DE 3604490

⑰ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑱ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.87 Patentblatt 87/15

⑲ Erfinder: **Naarmann, Herbert, Dr.**
Haardtblick 15
D-6719 Wattenheim(DE)
Erfinder: **De Beuckelaer, Gerard,**
In der Ortsflur 9
D-6719 Weisenheim(DE)

⑳ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

㉑ **Verfahren zum Aufbringen einer Schicht aus einem elektrisch leitfähigen Werkstoff auf einen anderen elektrisch leitfähigen Werkstoff.**

㉒ **Verfahren zum Aufbringen einer Schicht eines elektrisch leitfähigen Werkstoffs auf einen anderen elektrisch leitfähigen Werkstoff, bei dem man aus einer Lösung einen elektrisch leitfähigen Werkstoff auf dem anderen Werkstoff elektrochemisch abscheidet, wobei ein Behälter, der eine Elektrode und eine Lösung enthält, und mit einer Öffnung versehen ist, über die Oberfläche des anderen leitfähigen Werkstoffs geführt wird, so daß die Lösung im Bereich der Öffnung des Behälters mit der Oberfläche des anderen leitfähigen Werkstoffs in Kontakt kommt, den Werkstoff als Gegenelektrode geschaltet wird, so daß sich der leitfähige Werkstoff elektrochemisch abscheidet.**

EP 0 217 081 A1

Verfahren zum Aufbringen einer Schicht aus einem elektrisch leitfähigen Werkstoff auf einen anderen elektrisch leitfähigen Werkstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Schicht aus einem elektrisch leitfähigen Werkstoff auf die Oberfläche eines anderen elektrisch leitfähigen Werkstoffs, bei dem man eine Lösung aufbringt, aus der durch elektrochemische Abscheidung ein anderer elektrisch leitfähiger Werkstoff entsteht, die Lösung auf die Oberfläche des anderen Werkstoffs aufbringt und den elektrisch leitfähigen Werkstoff auf der Oberfläche des anderen Werkstoffs abscheidet.

Nach den bekannten Verfahren der Galvanotechnik z.B. der Galvanostegie (Elektroplattierung) werden aus Elektrolytlösungen, die Metallsalze enthalten Überzüge auf Gegenständen kathodisch abgeschieden. So kann man z.B. Metallüberzüge auf die Oberflächen anderer Metalle oder des gleichen Metalls aufbringen. Es ist aber auch möglich, Metallüberzüge auf nicht leitende Werkstoffe, deren Oberfläche leitend ausgerüstet ist, abzuscheiden. Derartige Verfahren werden z.B. in Römpps "Chemie-Lexikon" Frank'sche Verlagshandlung Stuttgart, unter den Stichworten Galvanotechnik und Galvanostegie, beschrieben. Eine sehr ausführliche Darstellung der bekannten Methoden der Galvanotechnik findet sich in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 12, Seite 137 bis Seite 200.

Die elektrochemische Abscheidung von elektrisch leitfähigen Polypyrrol auf Metallen ist bekannt - (vgl. u.a. US-PS 3 574 072 und DE-A-30 49 551). Hierbei werden Pyrrol bzw. die Pyrrol/Comonomer-Mischungen in einem in aller Regel organischen Elektrolyt-Lösungsmittel in Gegenwart von Leitsalzen elektrolysiert, wobei sich durch anodische Oxidation die Pyrrol-Polymeren bilden und an der Anode abscheiden. Die Leitsalze, beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- oder Phosphonium-Salze mit Anionen aus der Gruppe BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , SbCl_6^- , ClO_4^- , HSO_4^- oder SO_4^{2-} , werden hierbei zumindest teilweise in die Pyrrol-Polymeren wahrscheinlich in komplex gebundener Form eingelagert und verleihen den so hergestellten Pyrrol-Polymeren eine hohe elektrische Leitfähigkeit bis zu etwa $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Nach einem älteren Vorschlag der Patentanmeldung P 35 08 266.6 kann man eine besonders intensive Bindung zwischen Metall und leitfähigen Polymeren dadurch erreichen, daß man die Oberfläche des Metalls mit Metallkomplexbildnern behandelt und dann eine Lösung, die ein anodisch oxidierbares Monomeres und ein Leitsalz enthält, mit einer Kathode verbindet, die Metalloberfläche als Anode schaltet und das Monomere auf dieser Oberfläche polymerisiert. Hierdurch ist es z.B.

möglich, Verbundstoffe aus leitfähigem Polymeren und unedlen Metallen, z.B. Aluminium, herzustellen, wie man sie als Elektroden in elektrischen Speicherelementen benötigt.

5 Aufgabenstellung der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbringen einer Schicht eines elektrisch leitenden Werkstoffs durch elektrochemische Abscheidung auf einem anderen elektrisch leitfähigen Werkstoff.

10 Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem man einen Behälter, der mit einer Öffnung versehen ist und eine Elektrode und eine Lösung enthält, aus der durch elektrochemische Abscheidung ein elektrisch leitfähiger Werkstoff entsteht, über die Oberfläche des anderen elektrisch leitfähigen Werkstoffes führt, so daß die Lösung im Bereich der Öffnung des Behälters mit der Oberfläche des anderen elektrisch leitfähigen Werkstoffes in Kontakt kommt, den anderen Werkstoff mit der Gegenelektrode verbindet und elektrisch leitfähigen Werkstoff aus der Lösung elektrochemisch auf der Oberfläche des anderen Werkstoffes abscheidet.

15 Das Verfahren der Erfindung gestattet es, z.B. eine Metallschicht auf die Oberflächen des elektrisch leitfähigen Werkstoffes nur an den Stellen aufzubringen, die mit der Öffnung des Behälters der die Anode sowie eine Metallsalzlösung enthält, in Berührung kommt. Durch Formgebung der Öffnung kann man Schichten in beliebiger Breite auf die gewünschten Stellen der Oberfläche des Werkstoffes aufbringen. Durch entsprechende Führung des die Anode enthaltenden Behälters über die Oberfläche können beliebige Muster der Beschichtung auf den gewünschten Stellen, z.B. in Form von Schriftzügen, auf die Werkstoffoberfläche aufgebracht werden.

20 Das Verfahren der Erfindung gestattet es aber auch, eine elektrisch leitfähige Schicht eines Polymeren auf die Oberflächen eines Metalls nur an den Stellen aufzubringen, die mit der Öffnung des Behälters der die Kathode sowie eine Lösung von Monomeren enthält, in Berührung kommt. Das Metall ist als Anode geschaltet, so daß das Monomere elektrochemisch polymerisiert wird und sich auf der Metalloberfläche abscheidet. Auch hierbei kann durch entsprechende Führung des die Kathode enthaltenden Behälters über die Metalloberfläche können beliebige Muster der Beschichtung auf den gewünschten Stellen, z.B. in Form von Schriftzügen, auf die Metalloberfläche aufgebracht werden..

Zur Ausübung des Verfahrens verwendet man einen Behälter, der mit einer Öffnung versehen ist und in dem eine Elektrode eingebaut ist. Der Behälter enthält außerdem eine Lösung aus der durch elektrochemische Abscheidung eine Schicht des elektrisch leitfähigen Werkstoffs auf dem anderen Werkstoff entsteht. Der Behälter wird so angeordnet, daß die Öffnung über die Oberfläche des anderen Werkstoffs geführt wird. Es wird dabei ein Abstand von Oberfläche zur Öffnung gewählt, der es erlaubt, daß die Lösung die Oberfläche benetzt, d.h. also mit der Oberfläche in Kontakt kommt. Es kann zweckmäßig sein, in der Öffnung einen offenzelligen Schaumstoff oder einen Vliesstoff anzurichten, der als Schreibdocht wirkt, so daß die Lösung gleichmäßig auf der Oberfläche des anderen Werkstoffs beim Transport des Vlieses über die Oberfläche benetzt. Zum Aufbringen von Schriftzügen auf Oberflächen kann z.B. der Behälter in Form eines Schreibstiftes ausgebildet sein, so daß sich durch entsprechende Führung des Stiftes über die Oberfläche Schriftzüge ausbilden lassen.

Die Werkstoffe, auf denen die eine Schicht eines elektrisch leitenden Werkstoffes aufgebracht wird, können metallisch oder nichtmetallisch sein, vorausgesetzt, daß sie elektrisch leitfähig sind. Das Verfahren eignet sich insbesondere für das Aufbringen von Metallschichten auf andere metallische Werkstoffe, wie sie üblicherweise in der Technik Verwendung finden, z.B. Stahl, Nickel, Nickellegierungen, Aluminium, Duraluminium, Titan, Magnesium.

Die nichtmetallischen Werkstoffe, die elektrisch leitfähig ausgerüstet sind, können z.B. Kunststoffe sein, denen zur Bewirkung der Leitfähigkeit Metallpulver oder Ruß zugesetzt sind. Es ist aber auch möglich, die Oberfläche der Kunststoffe nach den Methoden der Galvanoplastik leitfähig auszurüsten. Als nichtmetallische Werkstoffe kommen außerdem sogenannte leitfähige Kunststoffe wie Polypyrrrol, Polyacetylen oder Polyphenylen in Frage. Außerdem eignen sich metallische Folien, die z.B. durch Bedampfen mit Metall leitfähig gemacht wurden.

Nach einer besonderen Ausführung des Verfahrens kann man Schichten von leitfähigen Polymeren auf die Oberflächen von Metallen aufbringen. Bei diesen Verfahren enthält der Behälter eine Kathode und eine Lösung eines durch anodische Polymerisation polymerisierbaren Monomeren sowie eines Leitsalzes. Die Oberfläche des Metalls ist als Anode geschaltet.

Als Monomeren, die das elektrisch leitfähige Polymere bilden, werden solche Verbindungen verwendet, die anodisch oxidiert werden können. Man kann also beispielsweise Alkine oder Anilin als Monomere verwenden, so daß sich Polyalkine bzw. Polyanilin als Schicht auf der Metalloberfläche bil-

det. Die Monomeren können ausgewählt sein aus der Klasse der fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen, die Stickstoff oder Schwefel als Heteroatom und außerdem ein π -Elektronensystem konjugierter Verbindungen enthalten. Beispiele dieser Verbindungen sind solche aus der Klasse der Pyrrole und der Thiophene. Von den Pyrrolen eignen sich z.B. das unsubstituierte Pyrrol selbst aber auch N-substituierte Pyrrole wie N-Alkylpyrrol. Es können aber auch andere substituierte Pyrrole wie 3,4-Dialkylpyrrole oder 3,4-Dichlorpyrrole Verwendung finden. Von den Verbindungen der Klasse der Thiophene eignet sich insbesondere das unsubstituierte Thiophen selbst sowie 2- oder 3-Alkylthiophene, z.B. 2,3-Diethylthiophen. Diese genannten fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen können aber auch zusammen mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen, wie z.B. Furanen, Thiazol, Oxazol oder Imidazol oder Anilin und Derivaten, polymerisiert werden. Bevorzugt als Monomere sind jedoch Pyrrol oder Thiophen.

Die Polymerisation dieser Monomeren erfolgt in Gegenwart von Leitsalzen, die auch als Komplexbildungsmittel oder Dotierungsmittel bezeichnet werden. Als Leitsalze haben sich z.B. KHSO_4 , Na_2SO_4 , HCOOH , LiClO_4 , HClO_4 , NEt_4ClO_4 , NBu_4ClO_4 , KAIF_6 , NaAlF_6 , KBF_4 , K_2ZrF_6 , K_2NiF_6 , HO_2NO_2 , H_2SO_4 , FeCl_3 , NOPO_4 , KAsF_6 oder NaPF_6 bewährt. Die Konzentration der Leitsalze ist so bemessen, daß auf 3 Mol des eingesetzten Monomeren oder der Gemische der Monomeren mindestens 1 Mol der oben aufgeführten Leitsalze verwendet werden. Sulfonsäuren des Pyrrols oder des Thiophens können sowohl als Monomere als auch als Leitsalze verwendet werden. Geeignet sind auch Anionen von Aromaten mit sauren Gruppen, z.B. substituierte aromatische Sulfonsäuren oder Polysulfonsäuren. Die Leitsalzkonzentration ist bei dem Verfahren im allgemeinen zwischen 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol/L Lösungsmittel.

Die Konzentration des Monomeren im Lösungsmittel beträgt hierbei im allgemeinen etwa um 0,1 Mol pro Liter Lösungsmittel. Sie kann aber auch in weiten Grenzen unterschritten bzw. überschritten werden. Zweckmäßig arbeitet man mit Konzentrationen von 0,01 bis 1 Mol Monomer pro Liter Lösungsmittel.

Als Elektrolytlösungsmittel besonders geeignet sind die für die anodische Oxidation der oben genannten heterocyclischen Verbindungen üblichen polaren organischen Lösungsmittel, die die Monomeren und das Leitsalz zu lösen vermögen. Das Lösungsmittel selbst soll möglichst aprotisch sein. Bevorzugt sind Alkohole, Ether, wie 1,2-Dimethoxyethan, Dioxantetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid oder Propylencarbonat.

Der mit leitfähigen Polymeren beschichtete andere Werkstoff wird dabei als Anode geschaltet. Die Kathode kann z.B. aus einem anderen Metall wie Platin, Molybdän, Wolfram oder aus Edelstahl, Nickel oder Titan bestehen.

Das mit Öffnung versehene Gefäß, das die Kathode enthält, ist zweckmäßig aus einem nichtleitenden Stoff hergestellt. Geeignet sind z.B. Kunststoffe wie Polytetrafluorethylen, Polypropylen, Polyethylen. Das Gefäß ist außerdem mit einer Öffnung versehen, die mit dem Umgebungsraum verbunden ist, so daß die Elektrolytlösung, die das Monomere enthält, aus der über die Oberfläche des anderen Werkstoffes geführten Öffnung austreten kann. Die Öffnung, die der Oberfläche zugekehrt ist, wird so ausgebildet, daß man die gewünschte Breite der aufzubringenden Schicht erhält. Das Gefäß wird nun über die Oberfläche derart geführt, daß die Öffnung nur die Stellen der Oberfläche berührt, an denen eine Schicht gewünscht ist.

Die Reaktionstemperatur bei der das Verfahren betrieben wird, hat sich als unkritisch erwiesen, so daß in einem breiten Bereich gearbeitet werden kann, solange die Erstarrungstemperatur bzw. die Siedetemperatur des Elektrolytlösungsmittels nicht unter-bzw. überschritten wird. Im allgemeinen hat sich als Reaktionstemperatur ein Bereich von -20 bis +40°C als vorteilhaft erwiesen, wobei man normalerweise bei Raumtemperatur (22 bis 24°C) arbeitet. Im übrigen können die bekannten, für Verfahren zum anodischen Oxidieren der Monomeren bekannten Elektrolysebedingungen eingehalten werden. Zweckmäßig liegt die Spannung, in der die elektrochemische Polymerisation betrieben wird, im Bereich von 1 bis 150 Volt, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20 Volt. Für die Stromdichte haben sich Werte von 0,5 bis 100 mA/cm², vorzugsweise von 0,1 bis 3,5 mA/cm², als vorteilhaft erwiesen. Im allgemeinen strebt man Dicken der aufgebrachten Schicht von leitfähigen Polymeren zwischen 10 und 100 µm an. Die erhaltenen beschichteten Metalle werden anschließend zum Entfernen anhaftender Lösungsmittel mit Lösungsmittel gewaschen und getrocknet. In den erfindungsgemäß hergestellten Verbundstoffen liegt das Polymere als Komplexkation des Polymeren mit dem Gegenanion des Leitsalzes vor. Die elektrische Leitfähigkeit des Polymeren liegt meist im Bereich von 10 bis 10² S/cm.

Nach einer anderen besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird der Behälter der eine Anode und eine Metallsalzlösung enthält über die Oberfläche eines anderen elektrisch leitfähigen Werkstoffes geführt, der Werkstoff wird als Kathode geschaltet und das Metall aus der Lösung kathodisch abgeschieden.

Die Elektrolytlösung, aus denen die Metalle kathodisch abgeschieden werden, können im Prinzip jedes der kathodisch abscheidbaren Metalle enthalten. Vorzugsweise enthalten die Lösungen Salze von Metallen, die widerstandsfähige Überzüge auf den Oberflächen der Werkstoffe ergeben. Es ist aber auch möglich, an der Luft oxidierte Metalle abzuscheiden, wenn dafür Sorge getragen ist, daß die Metallschicht nicht mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Solche Metalle können z.B. Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle sein, wenn sie als Überzüge auf Kunststoffe z.B. auf elektrisch leitfähige Polymere aufgebracht werden, die z.B. als Elektroden Verwendung finden. Die Metallsalze sind in einem Elektrolytlösungsmittel gelöst. Hier kommen vorzugsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran in Frage. Es eignen sich aber auch hochsiedende organische Lösungsmittel, wie Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid, die endständig mit Methylgruppen verethert sind.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, die die Metallsalze lösen. Die Metallsalzlösungen enthalten vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 mol/l des Metallsalzes.

In dem Behälter, in dem die Metallsalzlösung enthalten ist, ist außerdem eine Anode angeordnet, die mit der Lösung in Verbindung steht bzw. von der Lösung benetzt wird. Die Anode kann z.B. aus einem Metall wie Platin, Molybdän, Wolfram oder aus Edelstahl, Nickel oder Titan bestehen. Das mit Öffnung versehene Gefäß, das die Anode enthält, ist wie oben erwähnt, aus einem nichtleitenden Stoff hergestellt. Die Elektrolytlösung, die das Metallsalz enthält, tritt aus der über die Metalloberfläche geführten Öffnung aus. Die Öffnung, die der Werkstoffoberfläche zugekehrt ist, wird so ausgebildet, daß man die gewünschte Breite der aufzubringenden Schicht erhält. Das Gefäß wird nun über die Werkstoffoberfläche derart geführt, daß die Öffnung nur die Stellen der Oberfläche berührt, an denen eine Metallschicht gewünscht ist.

Die sonstigen Arbeitsweisen zur Ausübung des Verfahrens unterscheiden sich nicht von den Methoden der Galvanotechnik. Sie sind in den oben angegebenen Literaturstellen beschrieben und dem Fachmann bekannt.

Die Temperatur bei der das Verfahren betrieben wird, hat sich als unkritisch erwiesen, so daß in einem breiten Bereich gearbeitet werden kann, solange die Erstarrungstemperatur bzw. die Siedetemperatur des Elektrolytlösungsmittels nicht unter-bzw. überschritten wird. Im allgemeinen hat sich als Reaktionstemperatur ein Bereich von +5 bis +40°C als vorteilhaft erwiesen, wobei man normalerweise bei Raumtemperatur (22 bis 24°C) arbeitet. Im übrigen können die bekannten, für Verfahren

ren zur kathodischen Abscheidung von Metallen bekannten Elektrolysebedingungen eingehalten werden. Zweckmäßig liegt die Spannung, in der die elektrochemische Abscheidung betrieben wird, im Bereich von 1 bis 150 Volt, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20 Volt. Für die Stromdichte haben sich Werte von 0,5 bis 100 mA/cm², vorzugsweise von 0,1 bis 3,5 mA/cm², als vorteilhaft erwiesen. Im allgemeinen strebt man Dicken der aufgebrachten Metallschicht auf dem leitfähigen Werkstoff zwischen 0,1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 1 und 10 µm an. Die erhaltenen beschichteten Werkstoffe werden anschließend zum Entfernen anhaftender Lösungsmittel gewaschen und getrocknet.

Beispiel 1

Eine Automobilkarosserie aus Stahl wird als Anode geschaltet. An vorgegebenen Stellen der Oberfläche der Karosserie wird nun ein Behälter im Abstand von 0,5 cm vorbeigeführt, der die Elektrolytlösung und das Monomere enthält. Die Öffnung hat einen kreisförmigen Durchmesser von etwa 1 cm. Es wurde eine Stromdichte von 20 mA/cm² zwischen der Fläche der Anode und der Kathode eingehalten. Das Gefäß war mit einer Lösung von 0,01 Gew.% Pyrrol und 0,01 Gew.% des Tetrabutylammoniumsalzes der Phenylsulfonsäure in Acetonitril gefüllt. Die Öffnung des Gefäßes ist mit einem offenzelligen Polyethylenschaum gefüllt, der die Elektrolytlösung, die das Monomere enthält, benetzt, so daß die Benetzung der Metallocberfläche über diesen Polyethylenschaum erfolgt. Das bewegliche Kathoden-Gefäß wird nun über die Oberfläche der Karosserie geführt. Dabei stellt sich eine Polymerisationszeit pro cm² von jeweils 0,5 Minuten ein. Der Behälter wurde kontinuierlich in gerader Richtung geführt, so daß sich ein Streifen von 1 cm Breite aus Polypyrrrol und 1,20 cm Länge auf der Oberfläche der Karosserie ausgebildet hat. Der Streifen des leitfähigen Polymeren hatte eine Dicke von 15 µ. Das Polymerisat haftet fest auf der Oberfläche.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch als Elektrolyt eine Mischung aus Acetonitril mit 10 % Wasser verwendet. Als Leitsalz dient das Tetrabutylammoniumsalz der Kupferphthalocyanintrisulfonsäure. Hierdurch wird eine besondere feste Haf-
tung der Polypyrrolschicht auf der Metallocberfläche erreicht.

In gleicher Weise kann als Leitsalz das Tributylammoniumsalz der Anthrachinonsulfonsäure verwendet werden.

5

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch als Elektrolyt Propylencarbonat mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz verwendet.

15

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch als Elektrolyt Methylenchlorid mit Tributylammoniumtolylsulfonat als Leitsalz verwendet; zusätzlich enthält der Elektrolyt, bezogen auf das Methylenchlorid 2 Gew.% Polyethersulfon.

20

Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch als Elektrolyt Methylenchlorid mit Tributylammoniumtolylsulfonat als Leitsalz verwendet; zusätzlich enthält der Elektrolyt, bezogen auf das Methylenchlorid 2 Gew.% Polyethersulfon.

25

Beispiel 5

Wie in Beispiel 1, jedoch wird als Elektrolyt Tetrahydrofuran mit Fe(ClO₄) als Leitsalz verwendet; zusätzlich enthält der Elektrolyt, bezogen auf das Tetrahydrofuran 1,5 Gew.% Polyvinylchlorid; als Monomeres dient 3-Methylthiophen.

30

Beispiel 6

Ein Stahlgehäuse wird als Kathode geschaltet. An vorgegebenen Stellen der Oberfläche des Stahlgehäuses wird ein Behälter im Abstand von 0,5 cm vorbeigeführt, die Metallsalzlösung und die Anode enthält. Die Öffnung hat einen kreisförmigen Durchmesser von etwa 1 cm. Es wurde eine Stromdichte von 2 mA/cm² zwischen der Oberfläche des als Kathode geschalteten Gehäuses und der Anode im Behälter eingehalten. Das Gefäß war mit einer Lösung eines Gemisches aus Wasser und Polypropylenglykol im Verhältnis 1:1, das 0,01 Gew.% Silbernitrat und 0,1 Gew.% des Tetrabutylammoniumsalzes der Phenylsulfonsäure enthält, gefüllt. Die Öffnung des Gefäßes ist mit einem offenzelligen Polyethylenschaum ausgefüllt, der die Elektrolytlösung, die das Metallsalz enthält, hindurchläßt, so daß die Oberfläche des Metallgehäuses benetzt wird. Das bewegliche Gefäß, das die Anode enthält, wird nun über die Oberfläche des Stahlgehäuses geführt. Dabei stellt sich eine Abschaltungszeit pro cm² von jeweils 0,5 Min. ein. Der Behälter wurde kontinuierlich in gerader Richtung geführt, so daß sich ein Streifen von 0,2 cm Breite aus Silber und 1,2 cm Länge auf der Ob-

erfläche des Gehäuses ausgebildet hat. Der Streifen des abgeschiedenen Silbers hat eine Dicke von $1,5\mu$. Er haftet fest auf der Oberfläche des Stahlgehäuses.

Es wird wie in Beispiel 6 gearbeitet, jedoch ein Gehäuse aus dem leitfähigen Kunststoffpolypyrrol verwendet. Der Elektrolyt ist eine Mischung aus Acetonitril mit 10 % Wasser. Die Lösung enthält als Leitsalz das Tributylammoniumsalz der Kupferphthalocyanintrisulfonsäure. Hierdurch wird eine besondere Haftung des Metalls auf der Polypyrrolschicht erreicht. Die Lösung enthält außerdem Kobaltnitrat, wobei die Konzentration des Leitsalzes und des Metallsalzes, der im Beispiel 6 angegebenen entsprechen. Es wird eine feste Kobaltschicht auf dem Polypyrrol erhalten.

Es kann auch in gleicher Weise ohne Leitsalz gearbeitet werden.

Beispiel 7

Es wird wie in Beispiel 6 gearbeitet, jedoch als Elektrolyt Propylencarbonat und als Metallsalz Nickel-II-Perchlorat verwendet.

In gleicher Weise kann man als Elektrolyt eine wäßrige Polyvinylalkohollösung und Zinn-II-Chlorid als Metallsalz verwenden.

Es werden somit festhaftende Nickel- bzw. Zinn-Schichten auf der Stahloberfläche erhalten.

Beispiel 8

Es wird wie in Beispiel 7 gearbeitet, jedoch unter Argonschutzgas. Der Elektrolyt enthält Tetrahydrofuran und Kaliumperchlorat als Metallsalz. Es wird eine festhaftende Schicht von Kalium auf Polypyrrol erhalten.

In gleicher Weise kann an Stelle von Polypyrrol ein thermoplastischer Kunststoff verwendet werden, dessen Oberfläche leitfähig ausgerüstet ist.

5

Ansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer Schicht eines elektrisch leitfähigen Werkstoffs durch elektrochemische Abscheidung auf einen anderen elektrisch leitfähigen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Behälter, der mit einer Öffnung versehen ist und der eine Elektrode und eine Lösung enthält aus der durch elektrochemische Abscheidung ein elektrisch leitfähiger Werkstoff entsteht, über die Oberfläche des anderen elektrisch leitfähigen Werkstoffs führt, so daß die Lösung im Bereich der Öffnung mit der Oberfläche des anderen elektrisch leitfähigen Werkstoffs in Kontakt kommt, den anderen elektrisch leitfähigen Werkstoff mit der Gegenelektrode verbindet und den elektrisch leitfähigen Werkstoff aus der Lösung elektrochemisch auf der Oberfläche des anderen Werkstoffs abscheidet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Behälter, der eine Kathode und eine Lösung eines durch anodische Polymerisation polymerisierbaren Monomeren sowie eines Leitsalzes enthält über die Oberfläche eines Metalles führt, das Metall als Anode schaltet und die Monomeren anodisch polymerisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Verbindungen aus der Klasse der Pyrole oder Thiophene verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Behälter, der eine Anode und eine Metallsalzlösung enthält, über die Oberfläche eines elektrisch leitfähigen Werkstoffes führt, den Werkstoff als Kathode schaltet und das Metall kathodisch abscheidet.

45

50

55

6



EP 86111154.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP - A1 - 0 132 709 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche * --	1,3	C 25 D 9/02 C 25 D 1/04 C 25 D 1/18 C 25 D 13/08
A	DE - A1 - 3 241 452 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) * Ansprüche; Zeichnung * --	1	H 01 B 1/12
A	DE - A1 - 3 226 278 (BASF AG) * Ansprüche; Zeichnungen 1-3 * --	1,3	
A	DE - A1 - 2 712 730 (AKZO GMBH) * Ansprüche * --	1,4	
A	DE - A1 - 2 428 628 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO.) * Ansprüche; Beispiele * --	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
A	DE - A - 2 235 002 (REICHOLD-ALBERT-CHEMIE AG) * Ansprüche * --	1,2	C 25 D H 01 B
A	GB - A - 2 124 256 (T & N MATERIALS RESEARCH LIMITED) * Ansprüche; Zeichnung * --	1	
A	US - A - 4 488 943 (T. SKOTHEIM) * Ansprüche * -----	1,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 21-11-1986	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

DERWENT-ACC-NO: 1987-095182

DERWENT-WEEK: 198908

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Selective electrochemical coating of electroconductive substrate esp. with metal or polymer using soln. in vessel with opening e.g. pen

INVENTOR: DEBEUCKELA G; NAARMANN H

PATENT-ASSIGNEE: BASF AG[BADI]

PRIORITY-DATA: 1986DE-3604490 (February 13, 1986), 1985DE-3530102 (August 23, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
EP 217081 A	April 8, 1987	DE
JP 62047499 A	March 2, 1987	JA
DE 3604490 A	August 20, 1987	DE
EP 217081 B	January 11, 1989	DE
DE 3661739 G	February 16, 1989	DE

DESIGNATED-STATES: BE DE FR GB NL BE DE FR GB NL

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 217081A	N/A	1986EP-111154	August 12, 1986
DE 3604490A	N/A	1986DE-3604490	February 13, 1986
EP 217081B	N/A	1986EP-111154	August 12, 1986
JP 62047499A	N/A	1986JP-192994	August 20, 1986

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPS	C09D5/44 20060101
CIPS	C25D13/00 20060101
CIPS	C25D13/06 20060101
CIPS	H01B1/12 20060101
CIPS	H01M4/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 217081 A

BASIC-ABSTRACT:

Electrochemical deposition of an electroconductive coating (I) on another electroconductive material (II) involves: (a) passing a vessel with an opening, which contains an electrode and a soln. from which (I) is deposited, over the surface of (II), so that the soln. comes into contact with the surface of (II) in the region of the opening; (b) connecting (II) with the counter-electrode; and (c) electrochemical deposition of (I) from the soln on the surface of (II).

USE/ADVANTAGE - The process is suitable for localised coating in any pattern, e.g. lettering, since deposition occurs only in the areas corresp. to the opening in the vessel. For writing, the vessel can be in the form of a pen. The process is suitable for applying metal coatings to other metals, e.g. steel, Ni, Ni alloy, Al, 'Duraluminium' (RTM) Ti and Mg, and nonmetallic materials, e.g. plastics contg. metal powder or C black, plated and metallised plastics and conductive plastics, e.g. polypyrrole, polyacetylene or polyphenylene; and for applying coatings of polymers formed by anodic polymerisation e.g. of pyrroles and thiophens, opt with furans, thiazole, oxazole, imidazole or aniline (derivs), as comonomers.

**TITLE-TERMS: SELECT ELECTROCHEMICAL COATING
ELECTROCONDUCTING SUBSTRATE METAL POLYMER
SOLUTION VESSEL OPEN PEN**

DERWENT-CLASS: A12 A26 A32 A35 M11 X12

CPI-CODES: A11-B05C; A11-C04B1; A12-B01; M11-A;

EPI-CODES: X12-D01C; X12-D02X;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
NUMBERS:** ; 0272U ; 0345U ; 1669U ;
1740U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0005 0013 0016 0018 0021 0036 0203 0209 0215
0218 0229 0239 0759 1279 1309 1311 1602 1685 1741
1920 1934 1962 2007 2148 2149 2152 2172 2174 2217
2218 2220 2318 2420 2432 2437 2439 2481 2498 2507
2509 2539 2551 2654 2718 2726 2728 2829 3252 3300

Multipunch Codes: 028 03- 035 038 040 041 046 047 05- 061 062 063 147
151 153 163 175 185 190 200 205 225 227 23- 231 244
245 307 308 310 316 332 336 344 346 352 355 358 398
42& 431 438 443 466 47& 471 477 491 493 506 509 54&
546 57& 57- 575 596 597 600 654 672 681 683 688 692
720 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1987-039552

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1987-071526